

**Über das Verhalten des Tomatenfarbstoffs
bei der technischen Herstellung und
Lagerung von Tomatenerzeugnissen.**

Über das Verhalten des Tomatenfarbstoffs bei der technischen
Herstellung und Lagerung von Tomatenerzeugnissen.

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
zu München

vorgelegt
von
Irmhilt Wagenführ
aus
Königsberg



Februar 1959

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Thaler
 2. Berichterstatter: Prof. Dr. E. Bammann
- Tag der mündlichen Prüfung: 27. V. 59

Die vorliegende Arbeit wurde in der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, München, in der Zeit von September 1955 bis Mai 1958 durchgeführt.

Nach Vollendung dieser Arbeit möchte ich Herrn Prof. Dr. S. W. S o u c i für die Förderung und die Ermöglichung der Durchführung meiner Doktor-Arbeit an der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie meinen besonderen Dank aussprechen.

Herrn Prof. Dr. H. T h a l e r und Herrn Dr. J. K. H a r t m a n n darf ich für ihre Beratung und das stets erwiesene Interesse an dieser Arbeit sehr danken.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Einleitung.	1
II. Das Lycopin und seine Begleitfarbstoffe.	2
1. Die Isomerisierung und Zersetzung des Lycopins.	4
2. Die Ausschaltung der störenden Begleitfarbstoffe.	5
3. Die Extraktion des Lycopins.	8
4. Arbeitsvorschrift und Überprüfung der Methode.	10
5. Vergleich der neuen Lycopin-Bestimmungsmethode mit der von Zscheile - Porter.	12
III. Das Verhalten des Lycopins in Tomatenerzeugnissen in Abhängigkeit von Herstellungsweise, Temperatur, Zeit und Wassergehalt.	13
1. Das Verhalten des Lycopins in Tomatensprühmehl.	14
2. Das Verhalten des Lycopins in Tomatenwalzenmehl.	18
3. Das Verhalten des Lycopins in Suppenpräparaten.	21
4. Das Verhalten des Lycopins bei Trocknung unter vermindertem Druck.	22
5. Das Verhalten des Lycopins in Tomatensuppen bei zusätzlichem Wasserentzug.	23
6. Die Zersetzung des Lycopins in Abhängigkeit von der Sorptionsisotherme.	24

Literaturverzeichnis.

Tabellenanhang.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

I. Einleitung.

Infolge der raschen Entwicklung und Ausbreitung des Tomatenanbaus - die wichtigsten Erzeugungsländer sind z.B. Italien, die Niederlande, Portugal, Ungarn, Bulgarien, Jugoslawien und die Vereinigten Staaten - entstand eine umfangreiche Industrie, die sich mit der Verarbeitung der Ernte befasst. Des hohen Wassergehalts und der Zartheit des Fruchtfleisches wegen ist die Frucht für eine längere Lagerung nicht geeignet, so dass der Ernteüberschuss möglichst bald verarbeitet werden muss.

Da die intensiv rote Farbe der Tomate und der daraus hergestellten Konserven ein Qualitätsmerkmal ersten Ranges darstellt, hat die Industrie ein grosses Interesse daran, diese Färbung auch in den Halb- und Fertigfabrikaten zu erhalten. Das bedingt letzten Endes ein möglichst schonendes Verarbeiten des Rohmaterials, da der wichtigste Farbstoff der Tomate, das Lycopin, gegen Luftsauerstoff sehr empfindlich ist und die Neigung zur Autoxydation bei höherer Temperatur stark zunimmt. Untersuchungen hierüber sind von einigen Autoren, vorwiegend aus den Vereinigten Staaten, veröffentlicht worden.

Während aber vor dem zweiten Weltkrieg ausschliesslich Konzentrate, die verschiedenen Sorten von Tomatenmark und -brot hergestellt wurden, bei denen die Erhaltung der Farbe durch Verwendung von Vakuumverdampfern nicht allzu schwierig war, fanden in den letzten 10 - 15 Jahren Trockenprodukte, d.h. Tomatenmehl und -pulver immer mehr Anklang. Ihre Herstellung erfolgt in anderer Weise und unter ganz anderen Bedingungen als die der Konzentrate und die von einer Reihe von Untersuchern bei diesen letzteren gefundenen Ergebnisse lassen sich nicht einfach auf die Trockenerzeugnisse übertragen.

Die Ansichten der wenigen Bearbeiter, die sich bisher mit diesen Fragen befasst haben, vor allem die Mei-

nungen über die bei der Trocknung angewendeten Temperaturen, den Einfluss des Wassergehalts des Trockenguts oder die Einwirkung der Wärme bei dessen Aufbewahrung gehen ziemlich weit auseinander. Auch über das Verhalten eines unter Verwendung von Tomatenmehl hergestellten Fertigfabrikats, wie einer kochfertigen Tomatensuppe, vor allem unter den Bedingungen der Lagerung beim Händler und Verbraucher, ist bisher noch wenig bekannt.

Das Ziel der vorliegenden Untersuchungen war es daher, den Hauptfarbstoff der Tomate, das Lycopin, während unterschiedlicher industrieller Verarbeitungsprozesse und der anschliessenden Lagerung analytisch zu verfolgen. Dazu war es zuvor notwendig, eine quantitative Methode der Lycopinbestimmung auszuarbeiten, die den Farbstoff mit möglichst grosser Spezifität und Reproduzierbarkeit rasch zu ermitteln erlauben sollte. Hierüber soll im Folgenden berichtet werden.

II. Das Lycopin und seine Begleitfarbstoffe.

Der Hauptfarbstoff der Tomate, das Lycopin, wurde schon 1875 von M i l l a r d e t (1) entdeckt und - allerdings nicht völlig rein - isoliert. Spätere Untersucher (2) fanden dann mittels der chromatographischen Adsorptionsanalyse Carotin, Xanthophyll und Xanthophyll-ester als ständige Begleiter des Lycopins. Nach einer neueren Arbeit von A. A. P i r i n g e r und P. H. H e i n z e (3) scheinen aber auch Stoffe aus der Gruppe der Flavonoide als Begleitfarbstoffe eine Rolle zu spielen.

Vollreife Tomaten enthalten etwa 3,0 - 7,8 mg-% Lycopin, für dessen quantitative Bestimmung schon in Betracht der geringen Menge eigentlich nur die optische Messung, am sichersten mittels des Spektralphotometers, in Betracht kommt. Die Ermittlung des Lycopingehalts von Extrakten, die mit Hilfe organischer Lösungsmittel aus

Tomatenerzeugnissen erhalten werden, stösst aber auf eine Reihe von Schwierigkeiten. Sie haben ihren Grund zum einen in den Eigenschaften des Lycopins selbst, zum anderen stören auch die oben genannten Begleitfarbstoffe durch ihre gelbe oder gelbrote Farbe.

Die bisher angegebenen Bestimmungsmethoden haben diese Störungsmöglichkeiten nur zum Teil oder gar nicht berücksichtigt. So extrahieren A. K r a m e r und H. R. S m i t h (4) die gesamten Carotinoide mit Benzol, J. P. M c C o l l u m (5) mit Hexan und J. J. M o n s e l i s e und Z. B e r k (6) mit Chloroform. Die Extinktion der Lösungen wird dann entweder bei 470 m μ , 485 m μ oder 500 m μ gemessen und angenommen, dass der Anteil des Lycopins an den Gesamtcarotinoiden rund 90 % ausmacht.

F. P. Z s c h e i l e und J. W. P o r t e r (7) dagegen führen eine Reinigung der mit Aceton und Hexan aus Tomatenmark erhaltenen Lösung ähnlich der von R. K u h n und H. B r o c k m a n n (8) beschriebenen Aufarbeitung von Carotinoidextrakten durch. Die Hexanphase, die neben dem Lycopin auch Carotin usw. enthält, wird mit 90 %igem Methanol und Kaliumhydroxydlösung gewaschen. Die Extinktion der von Chlorophyll, Carotinolen und anderen gefärbten Stoffen befreiten Lösung misst man sowohl bei 487,5 m μ als auch bei 502 m μ und errechnet den Gehalt des Untersuchungsmaterials an Lycopin und Gesamtcarotinoiden nach einer Formel. Es wird im folgenden noch gezeigt werden, dass dieses Verfahren Werte für Lycopin liefert, die merklich zu hoch sind.

Für den in der vorliegenden Arbeit verfolgten Zweck, die durch bestimmte industrielle Verarbeitungsprozesse und die anschliessende Lagerung bewirkten Veränderungen des Lycopins in Tomatenerzeugnissen zu verfolgen, erwiesen sich die genannten Verfahren als zu ungenau. Es musste deshalb eine Methode ausgearbeitet werden, die das Lycopin mit möglichst grosser Genauigkeit und Reproduzierbarkeit zu ermitteln gestattet. Hierüber soll zunächst kurz berichtet werden.

1. Die Isomerisierung und Zersetzung des Lycopins.

Wie schon erwähnt, ist die analytische Bestimmung des Lycopins sowohl durch Eigenschaften dieses Stoffs selbst, die in seiner chemischen Konstitution begründet sind, erschwert, als auch durch die gelb oder gelbbrot gefärbten Begleitsubstanzen.

Das Lycopin ist ein Kohlenwasserstoff, ein langkettiges Polyen mit 11 konjugierten Doppelbindungen. Hieraus erklärt sich die tiefrote Farbe dieser Verbindung, zugleich aber auch ihre grosse Empfindlichkeit gegen Luftsauerstoff und Oxydationsmittel. Schliesslich begünstigt diese Anordnung von Doppelbindungen auch die Bildung von cis-trans-isomeren Formen, wobei die Isomerisierung schon unter verhältnismässig recht milden Bedingungen, z.B. durch Kochen einer Lycopinlösung am Rückfluss im Dunkeln (9), eintreten kann.

Um das Ausmass des durch die Empfindlichkeit des Lycopins gegen den Luftsauerstoff hervorgerufenen möglichen Fehlers bei der Bestimmung zu überprüfen, wurde eine Lösung von 0,130 mg Lycopin in 100 ml n-Hexan sowohl im Tageslicht als auch im Dunkeln stehen gelassen und die Extinktion laufend in bestimmten Zeitabständen gemessen (Abb.1). Während die im Dunkeln gehaltene Probe noch nach

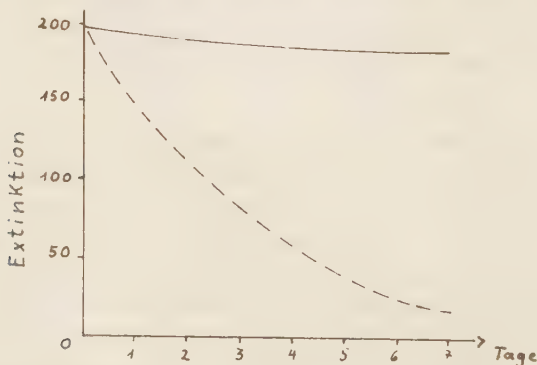


Abb.1 Abhängigkeit der Lycopinzersetzung vom Lichteinfluss. Lycopinlösung — im Dunkeln, - - - - - im Licht aufbewahrt.

einigen Tagen nur eine geringe Abnahme der Extinktion aufwies, war bei der anderen der Einfluss des Lichts erwartungsgemäss sehr beträchtlich. Für dessen Ausschluss muss also bei der Lycopinbestimmung gesorgt werden, soweit sich das ermöglichen lässt.

2. Die Ausschaltung der störenden Begleitfarbstoffe.

Die eingangs erwähnte, durch gefärbte Begleitfarbstoffe bewirkte Störung erwies sich in einigen Vorversuchen als recht erheblich. Zum Vergleich dienten eine Lösung von reinem Lycopin und eine solche der Begleitsubstanzen, beide in n-Hexan. Letztere wurde, wie in der weiter unten beschriebenen Arbeitsvorschrift angegeben, durch Behandeln von Tomatenerzeugnissen mit Wasser und 80 - 85 %igem vergälltem Alkohol und anschliessendes Überführen der Carotinoide in n-Hexan erhalten. Vergleicht man die in Abb.2 dargestellten Absorptionsspektren der beiden Lösungen miteinander, so erkennt man, dass jene der Begleitstoffe

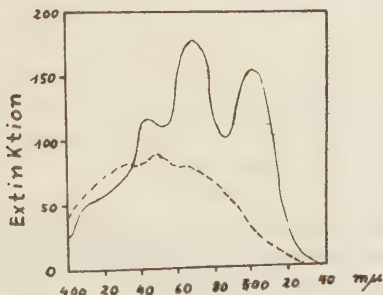


Abb.2 Beeinflussung der Extinktionswerte der Lycopinlösung durch die der gelben Farbstoffe. ——— Lycopinlösung, ----- Lösung der gelben Farbstoffe.

bei den für die Messung in Betracht kommenden Absorptionsmaxima des Lycopins ebenfalls eine sehr merkliche Extinktion aufweist. Diese Stoffe müssen also soweit wie möglich abgetrennt werden, ohne dass aber das Lycopin beeinflusst wird.

Von verschiedenen Lösungsmitteln erwies sich 85 %iger Alkohol als dazu am besten geeignet. Lycopin und Carotin sind darin praktisch unlöslich, während Carotinole und Flavonoide gut aufgenommen werden. Dementsprechend wurde auch bei einer Reihe von Versuchen mit verschiedenen Tomatenerzeugnissen der weitaus grösste Teil der gelben Farbstoffe entfernt. Die nochmalige Behandlung des Materials mit 85 %igem Alkohol entzog nur noch Spuren von gelbgefärbten Substanzen.

Bei dem Extrahieren der Untersuchungssubstanz müssen aber grössere Alkoholmengen von höherer Konzentration vermieden werden, da sonst, vorzüglich bei etwas erhöhter Temperatur, allmählich auch Lycopin gelöst wird. Das lässt sich schon an der rötlich gelben Farbe dieser Lösungen erkennen, besonders deutlich aber an ihrem Absorptionsspektrum, wie eines in Abb.3 dargestellt ist.

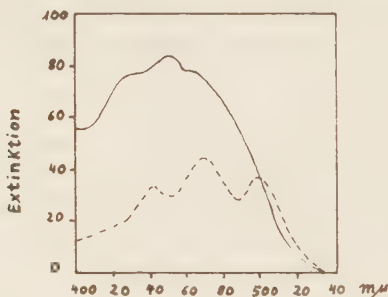


Abb.3 Einfluss zu hoher Alkoholkonzentration bei der Extraktion der Begleitfarbstoffe auf Lycopin.
 ————— vorschriftsmässige, - - - - - unvorschriftsmässige Extraktion.

Die ausgezogene Kurve wurde mit einer Lösung aufgenommen, die durch Extraktion von 0,15 g Tomatensprühpulver mit 3 ml Wasser und 45 ml vergälltem Alkohol und anschliessender Überführung der Farbstoffe in n-Hexan erhalten worden war. Sie zeigt das recht bezeichnende Absorptionsspektrogramm der gelben Begleitfarbstoffe. Wurde das gleiche Material jedoch mit 55 ml vergälltem Alkohol, bei sonst gleicher Behandlung, extrahiert, so ergab sich die gestrichelte Kurve, die sehr deutlich die drei Absorp-

tionsmaxima des Lycopins erkennen lässt. Wenn die tatsächlich in Lösung gegangenen Mengen dieses letzteren auch sehr gering sind, so wirkt sich der Fehler doch recht unangenehm aus.

Was die in Alkohol löslichen gelb gefärbten Substanzen anlangt, so dürfte es sich im wesentlichen um Carotinoide, z.B. um Xanthophyll handeln. Extrahierte man nämlich, um eine konzentriertere Lösung der in Rede stehenden Stoffe zu bekommen, 2,5 g Tomatenpüree mit 10 ml vergälltem Alkohol und überführte die gelösten Stoffe anschliessend in n-Hexan, so wies die Flüssigkeit die in Abb.4 darge-

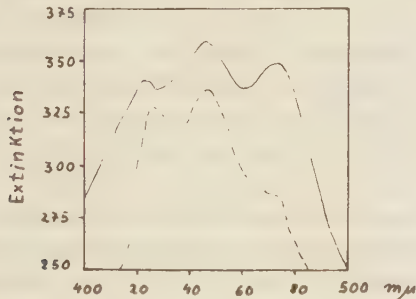


Abb.4 Vergleich der Absorptionskurve von Xanthophyll (—————) nach Karrer-Jucker mit der durch Alkoholextraktion gewonnenen Lösung der gelben Begleitfarbstoffe (- - - - -).

stellte Absorptionskurve auf, die die Maxima des Xanthophylls bei 425 m μ und 445 m μ zeigt. Das dritte Maximum desselben bei 470 m μ ist in Form einer "Schulter" angedeutet.

Durch die Behandlung mit vergälltem Alkohol wird aber das β -Carotin nicht entfernt. Es vom Lycopin zu trennen, würde erhebliche Schwierigkeiten bereiten und die Lycopinbestimmung sehr umständlich machen. Nun beträgt der Anteil des β -Carotins an den Gesamtcarotinoiden der Tomatenerzeugnisse nur rund 6 %.(10). Zudem ist seine Absorption bei 500 m μ , bei welcher Wellenlänge die des Lycopins ein Maximum aufweist, recht gering. Alles in allem genommen ist also der Einfluss des Carotins auf die Lycopinbestimmung so klein, dass er vernachlässigt werden darf.

3. Die Extraktion des Lycopins.

Nachdem sich die eingangs genannte Möglichkeit einer Störung der Bestimmung des Lycopins durch Carotinoide und Flavone durch Vorbehandlung der Untersuchungssubstanz mit 85 %igem Alkohol hatte ausschalten lassen, musste ein geeignetes Extraktionsmittel für dieses selbst gefunden werden. Um die Gefahr der Autoxydation und der Isomerisation tunlichst gering zu halten, sollte es das Lycopin bereits bei Zimmertemperatur gut aufnehmen.

Das stiess zunächst auf Schwierigkeiten. Bei der Anwendung organischer Lösungsmittel stellte sich nämlich heraus, dass das Lycopin zwar aus der Oberfläche der feinverteilten Tomatensubstanzteilchen gut gelöst werden konnte, dass es aber schwierig war, es auch aus dem Innern der Gewebeteilchen quantitativ zu extrahieren. Es war offenbar notwendig, die je nach der Herstellungsweise mehr oder weniger hornartig getrockneten Substanzstückchen vor der Behandlung mit dem Extraktionsmittel aufzulockern und dem Angriff desselben zugänglicher zu machen. Nach einer Reihe vergeblicher Versuche, die hier nicht weiter erörtert werden sollen, ergab sich schliesslich, dass durch eine Vorbehandlung des Materials mit einigen wenigen Millilitern Wassers eine befriedigende Durchdringbarkeit erreicht werden konnte.

Rührt man nämlich ein Tomatenpulver mit Wasser an, so quellen die Substanzteilchen in kurzer Zeit ausserordentlich stark und nehmen dabei ein Vielfaches ihres Gewichts an Flüssigkeit auf. Setzt man nach einiger Zeit soviel Alkohol zu, dass dessen Konzentration 80 - 85 Vol.% beträgt, zentrifugiert und versetzt den Rückstand mit einigen Millilitern vergälltem Alkohol, so wird die Substanz zwar wieder weitgehend entwässert, ohne dass aber die Teilchen zusammenschrumpfen. Sie werden in dieser Form von organischen Lösungsmitteln leicht durchdrungen. Das Entwässern mit einer kleinen Menge Alkohol bedingt keinen messbaren Verlust an Lycopin.

Um einen Überblick über die Wirkung einer Reihe von Lösungsmitteln zu bekommen, wurden jeweils 0,1 g Tomatenwalzenprodukt in einem Glasfiltertiegel solange mit den in Tab.1 angeführten Flüssigkeiten behandelt, bis der Filtrationsrückstand farblos erschien. Vorher erfolgte jeweils die geschilderte Behandlung mit Wasser und Alkohol.

Tab.1 Löslichkeit des Lycopins in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	benötigte Menge ml	Lösungsmittel	benötigte Menge ml
Chloroform	8	Petroläther	20
n-Hexan	über 20	Tetrachlorkohlenstoff	(trüb) 10
Aceton	9	Benzol	(trüb) 8

Wie aus Tab.1 zu entnehmen, ist Chloroform das günstigste, n-Hexan dagegen das am wenigsten geeignete Lösungsmittel. Trotzdem sollte, wenn irgend möglich, gerade dieses letztere benutzt werden. Die von den meisten Autoren im Schrifttum mitgeteilten Angaben über den Lycopingehalt von Tomaten und Tomatenerzeugnissen sind nämlich unter Verwendung von n-Hexan erhalten worden. Wollte man also nicht gänzlich auf die Möglichkeit des Vergleichs dieser Werte mit den eigenen verzichten, so blieb, da die Extinktion des Lycopins in verschiedenen Lösungsmitteln nicht immer die gleiche ist, nichts anderes übrig, als den Farbstoff auf irgendeine Weise in n-Hexan überzuführen.

Nach einer Reihe von Versuchen stellte sich heraus, dass das Lycopin durch Befeuchten der Untersuchungssubstanz mit nur 0,5 ml Chloroform und nachfolgendem Auswaschen mit n-Hexan quantitativ herausgelöst wird.

Die Vollständigkeit der Extraktion lässt sich ohne weiteres durch den Augenschein kontrollieren, da die von gelben Begleitfarbstoffen und vom Lycopin befreite Untersuchungssubstanz rein weiss aussieht. Eine Beeinflussung

der Extinktionswerte durch das in der Lycopinlösung befindliche Chloroform ist nicht zu befürchten. Versuche zeigten, dass die Messwerte erst bei einem Chloroformgehalt von mehr als 4 % leicht abzunehmen begannen. Da die Lösung des Lycopins in n-Hexan bei Einhaltung der unten angegebenen Arbeitsvorschrift aber nur 1 % Chloroform enthält, so ist demnach keine nachteilige Veränderung der Ergebnisse zu befürchten.

Die Absorptionskurve der auf diese Weise erhaltenen Lösungen zeigte, dass ausser dem Lycopin keine anderen gefärbten Substanzen darin enthalten sind (Abb.5). I ist eine der Literatur entnommene Absorptionskurve von Lycopin in n-Hexan, II eine ebensolche, die durch Ausfällen des Lycopins mit Methanol aus einer in der oben

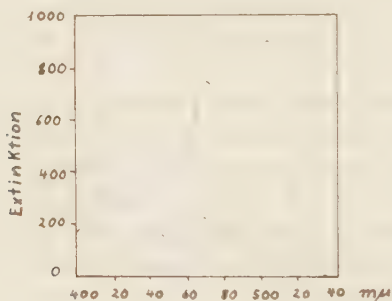


Abb.5 Vergleich von Absorptionskurven des Lycopins in n-Hexan.

angegebenen Weise hergestellten Lycopinlösung und Lösen der Kristalle in Chloroform-Hexan gewonnen wurde, während III die einer normalen Extraktionslösung darstellt. Wie ersichtlich stimmen sowohl die Maxima der drei Kurven als auch ihr Verlauf gut überein, womit der Beweis für die Reinheit der letztgenannten Lösung erbracht ist.

4. Arbeitsvorschrift und Überprüfung der Methode.

Aufgrund der im Vorhergehenden gewonnenen Erfahrungen konnte nun die folgende Arbeitsvorschrift für die Bestimmung von Lycopin in Tomatenerzeugnissen aufgestellt werden.

Eine je nach Art der Tomatenerzeugnisse zwischen 50 mg (Sprühmehl, Walzenmehl) und 500 mg (Mark, Suppenmehl) liegende Einwaage der gut durchmischten Untersuchungssubstanz wird in einem 50 ml-Zentrifugenglas mit 2 - 3 ml Wasser verrührt und 15 Minuten lang im Dunkeln stehen gelassen. Dann versetzt man mit 20 ml vergälltem Alkohol, verrührt nochmal gründlich und zentrifugiert. Die überstehende gelbe Lösung wird dekantiert und verworfen, der Rückstand mit 15 - 20 ml vergälltem Alkohol in einen Porzellanfiltertiegel A 2 gespült, abgesaugt, nochmal mit 3 - 4 ml Alkohol gewaschen und wieder abgesaugt, bis die Substanz trocken erscheint. Man feuchtet den Rückstand mit 0,5 ml Chloroform an und lässt 5 Minuten im Dunkeln stehen. Das Lycopin wird dann quantitativ mit n-Hexan in einen 50 ml-Messkolben ausgewaschen, was sich daran erkennen lässt, dass die Substanz weiss erscheint. Schliesslich füllt man mit n-Hexan auf 50 ml auf. Falls die Lycopinlösung trüb ist, wird sie durch Zuzufügen von etwas gegläutem Natriumsulfat getrocknet.

Die Messung der Extinktion erfolgt bei einer Wellenlänge von 500 μ unter Verwendung fest verschliessbarer (Schliffstöpsel) 5 mm-Küvetten im Spektrophotometer gegen n-Hexan. Der Lycopin Gehalt wird einer mit reinem Lycopin aufgenommenen Eichkurve entnommen.

Tab.2 Reproduzierbarkeit von Lycopinbestimmungen nach vorstehender Arbeitsvorschrift.

Substrat	Einwaage g	Extinktion	1.S. mg-%	Lycopin 1.TS. mg-%	1.To.TS. mg-%
Mark	0,1877	315	53,4	132,4	-
	0,1673	277	52,9	131,3	-
Sprüh- produkt	0,1485	219	47,6	49,6	66,1
	0,1490	221	47,6	49,8	66,4
Walzen- produkt	0,0875	193	71,5	74,8	106,8
	0,0830	181	70,8	74,1	105,9
Suppe	0,2074	213	33,2	35,0	-
	0,2199	232	33,9	35,8	-

Um eine Autoxydation des Lycopins zu vermeiden, muss schnell und im indirekten Tageslicht gearbeitet werden.

Es ist aus diesem Grunde auch empfehlenswert, beim Absaugen der Lösungsmittel das Durchsaugen von Luft möglichst zu vermeiden. Die Fehlergrenze liegt bei Lycopinbestimmungen nach dieser Vorschrift bei $\pm 2\%$; die Reproduzierbarkeit ist demnach durchaus befriedigend (Tab.2).

5. Vergleich der neuen Lycopin-Bestimmungsmethode mit der von F.P. Zscheile und J.W. Porter.

Um einen Überblick über die Leistungsfähigkeit des neuen Bestimmungsverfahrens im Vergleich mit der heute vorwiegend angewendeten Methode von F. P. Z s c h e i l e und J. W. P o r t e r (7) zu bekommen, wurde der Gehalt einiger Tomatenerzeugnisse an Lycopin auf beiden Wegen ermittelt. Einige bezeichnende Ergebnisse dieser Versuche sind in der Tab.3 einander gegenübergestellt.

Tab.3 Vergleich des neuen Verfahrens mit dem von F.P. Zscheile und J.W. Porter.

Substrat	Lycopin in Tomatentrockensubstanz	
	nach Zscheile-Porter mg-%	neues Verfahren mg-%
Mark	145,4	138,7
	151,2	138,2
Walzenprodukt	126,4	113,8
	127,4	114,8

Erwartungsgemäß ergibt die Methode von Zscheile-Porter höhere Werte als das eigene Verfahren. Wie schon eingangs auseinandergesetzt wurde, ist es bei der ersteren wahrscheinlich, dass die störenden gelben Pigmente nicht ausreichend entfernt werden. Offenbar stösst die Extraktion der Carotinoide usw., die mit Methanol und Alkali aus der Hexanlösung ausgewaschen werden sollen, auf Schwierigkeiten. Im übrigen ist das Verfahren recht umständlich und zeitraubend.

Auf eine Überprüfung weiterer in der Literatur angegebener Bestimmungsmethoden konnte verzichtet werden, weil sie im Prinzip derjenigen von Zscheile-Porter mehr oder weniger ähnlich sind und sich im wesentlichen nur durch die Anwendung verschiedener Lösungsmittel voneinander unterscheiden.

III. Das Verhalten des Lycopins in Tomatenerzeugnissen in Abhängigkeit von Herstellungsweise, Temperatur, Zeit und Wassergehalt.

Die Hauptentwicklung auf dem Gebiet der Tomatenverarbeitung vollzog sich, wie schon oben erwähnt wurde, während der letzten zehn Jahre und es haben sich daher auch nur einige wenige Autoren mit den damit zusammenhängenden Problemen befasst. Ihr Interesse galt insbesondere der Zerstörung des Lycopins durch die bei der Herstellung erfolgende Erhitzung des Materials. Bei der unbedingt notwendigen Konzentrierung des Rohprodukts lässt sich das aber nicht vermeiden und man ist daher gezwungen, die günstigsten Bedingungen für die möglichst weitgehende Erhaltung der als Qualitätsmerkmal wichtigen Farbe zu ermitteln.

Einige Autoren, so J. J. M o n s e l i s e und Z. B e r k (6) sowie L. M. P e t r z h i k o v s k a j a (11) kamen bei ihren Arbeiten zu dem Ergebnis, dass eine zwar bei verhältnismässig hoher Temperatur, aber in möglichst kurzer Zeit durchgeführte Behandlung den besten Weg darstelle. Andere, wie W. B. R o b i n s o n und Mitarbeiter (12), R. B. D a v i s und W. A. G o u l d (13), M. E. F r i e d m a n und Mitarbeiter (14), A. K r a m e r und Mitarbeiter (15), U. B e r t o z z i (16) sowie E. R. C o l e und N. S. K a p u r (17) sind jedoch aufgrund ihrer Untersuchungen der Meinung, dass hohe Temperaturen auf jeden Fall schädlicher sind als niedrige, wenn auch diese letzteren naturgemäss längere Zeit einwirken müssen, um z.B. den gewünschten Grad der Konzentrierung zu erreichen. Auch die Bedingungen bei der Lagerung, wie Wassergehalt der Ware, relative Luftfeuchtigkeit und Temperatur, sind für die Qualität der Tomatenerzeugnisse von grosser Bedeutung. M. D. N u t t i n g und Mitarbeiter (18), F. F. W o n g und Mitarbeiter (19) und R. J. M c C o l l o c h und Mitarbeiter (20) befassten sich mit diesen Fragen.

Alle diese Autoren beschäftigten sich aber hauptsächlich mit der Farberhaltung bei der Bereitung der seit

Jahrzehnten bekannten Produkte Tomatenmark und Tomatensaft.

Seit dem Ende des Krieges ist aber die Herstellung von Trockenprodukten - Tomatenpulver - stark in den Vordergrund gerückt. Die Fabrikation dieser Erzeugnisse erfolgt in anderer Weise als die des Marks oder Safts und man kann die bei der Untersuchung dieser letztgenannten Produkte gewonnenen Erkenntnisse nicht ohne weiteres auf jene übertragen.

Zur Trocknung des Rohmaterials stehen zwei Verfahren zur Verfügung, das Sprühverfahren und das Trocknen auf der Walze.

1. Das Verhalten des Lycopins in Tomatensprühmehl.

Bei der Sprühtrocknung wird der vorher schon im Vakuum eingedickte Tomatenbrei mittels Düsen zerstäubt und durch einen entgegengeführten stark erwärmten Luftstrom schwebend zu feinem Pulver getrocknet. Die Handhabung einer auf solche Weise gewonnenen Tomatensubstanz bietet jedoch technisch sehr grosse Schwierigkeiten, weil das reine Tomatenmehl ausserordentlich heftig Wasser anzieht und sich rasch in eine zähe Masse verwandelt. Man mischt deshalb dem Mark vor dem Sprühen Trägersubstanzen zu, die die Teilchen durchsetzen und umhüllen und damit vor dem Zusammenkleben schützen.

Bei der Sprühtrocknung ist die Anwendung verhältnismässig hoher Temperaturen, die das Lycopin in gewissen Ausmassen schädigen, nicht zu umgehen. Man kann selbstverständlich bis zu einer gewissen unteren Grenze der Erhitzung heruntergehen, die zunächst einmal von wirtschaftlichen Erwägungen bestimmt wird. Dabei ist aber noch ein weiterer Umstand zu berücksichtigen.

Das Versprühen bei einer festgelegten Temperatur liefert ein Produkt von bestimmtem Wassergehalt. Wird die Trocknungstemperatur erniedrigt, so nimmt der Wassergehalt des Produkts zu. Es sei hier schon vorweggenommen, dass die im Tomatenmehl enthaltene Feuchtigkeit die Zersetzung des Lycopins beachtlich fördert, wie unten noch eingehender gezeigt werden soll.

Die Frage, welcher der beiden schädlichen Einflüsse, die höhere Trocknungstemperatur oder der höhere Wassergehalt, sich letzten Endes unangenehmer auswirkt, sollte als erstes an Tomatenmehl untersucht werden, das aus dem gleichen Ausgangsmaterial hergestellt, einmal aber bei 82° C, das andere Mal bei 90° C gesprüht worden war.¹⁾ Die Proben wurden in Blechdosen mit Eindrückdeckeln aufbewahrt, die keinen absoluten Ausschluss der Luftfeuchtigkeit gewährleisten. Der Lycopin- und Wassergehalt wurden sofort nach der Herstellung und nach einer Lagerzeit von 3, 10 und 16 Monaten bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tab.4 zusammengestellt.

Tab.4 Lycopinverlust in Sprühprodukten in Abhängigkeit von Trocknungstemperatur und Wassergehalt.

Lager- dauer	Wasser- gehalt	Lycopin i.d.Tomaten- trockensubstanz	Verlust
Monate	%	mg-%	%
	<u>Trocknungstemp. 82° C</u>		
n. Herst.	4,3	93,8	-
3	4,8	78,2	17
10	5,9	64,3	32
16	7,2	42,1	55
	<u>Trocknungstemp. 90° C</u>		
n. Herst.	3,1	80,5	-
3	3,5	70,6	12
10	4,5	66,5	17
16	5,6	61,4	24

Der Einfluss der nur um 8° C verschiedenen Trocknungstemperatur ist deutlich festzustellen. Der

1) An dieser Stelle sei der C. H. K n o r r Aktiengesellschaft, Nahrungsmittelfabriken Heilbronn/Neckar für die freundliche Überlassung von Untersuchungsmaterial gedankt.

Wassergehalt des bei 82° C gesprühten Tomatenmehls beträgt unmittelbar nach der Herstellung 4,3 %, der des bei 90° C gewonnenen dagegen nur 3,1 %. Sehr erheblich unterscheidet sich auch der Gehalt der beiden Produkte an Lycopin. Derjenige des bei 82° C getrockneten beträgt 93,8 mg-%, wogegen das bei 90° C hergestellte Pulver nur 80,5 mg-% Lycopin enthält. Die im letzteren Falle nur um 8° C höhere Trocknungstemperatur hat also bereits einen Verlust von rund 14 % des Hauptfarbstoffs bewirkt. Der Wunsch, das Sprühen bei möglichst niedrigen Wärmegraden durchzuführen, ist also sehr berechtigt.

Tomatenmehl und die daraus hergestellten Erzeugnisse sind aber nicht "zum alsbaldigen Verbrauch" bestimmt. Sie müssen vielmehr eine gute Lagerfähigkeit besitzen, wobei sich die Farbe möglichst wenig verändern soll. Ausser der Trocknungstemperatur wirkt sich hier der Wassergehalt aus, wie aus dem weiteren Verlauf des in Rede stehenden Versuchs zu erkennen ist.

Die Aufbewahrung der beiden Proben in den erwähnten, nicht vollständig dicht schliessenden Blechaosen hatte im Lauf der Zeit ein Ansteigen des Wassergehalts zur Folge, das im übrigen bei den beiden Tomatenpulvern im annähernd gleichen Ausmass verlief. Die Feuchtigkeit nahm bei dem bei 82° C getrockneten Produkt im Lauf von 16 Monaten von 4,3 % auf 7,2 %, also um rund das 1,7fache, bei dem anderen von 3,1 % auf 5,6 %, d.h. um etwa das 1,8fache zu. Während aber bei dem ersten Tomatenmehl der Lycopinverlust nach 10 Monaten schon 32 %, nach 16 Monaten sogar 55 % des anfänglich vorhandenen Farbstoffs betrug, machte er bei dem bei 90° C gesprühten Pulver nach den entsprechenden Zeiten nur 17 % bzw. 24 % aus. Dieses letztere enthielt trotz des geringeren Lycopingehalts zu Beginn des Versuchs, nach 16 Monaten fast 1,5 mal so viel von diesem Carotinoid als das unter anfänglich schonenderen Bedingungen erhaltene Tomatenmehl. Auf die Dauer gesehen wirkt sich demnach ein höherer Wassergehalt im Lauf der Lagerung weitaus unangenehmer auf die Erhaltung des Lycopins aus, als der durch höhere Sprühtemperatur während der Herstellung eintretende Verlust (Tab.I im Anhang).

Wie ausserordentlich stark der Feuchtigkeitsegehalt die Zersetzung des Lycopins fördert, ist aus einem weiteren Versuch zu ersehen, der mit einem anderen Tomatenprühpulver angestellt wurde (Tab.5). Ein Teil desselben war in völlig dicht schliessende Gläser verpackt worden, der andere in eine normale Blechdose.

Tab.5 Lycopinverlust in Sprühprodukten in Abhängigkeit von Lagerdauer und Wassergehalt.

Lager- temp. °C	Lager- dauer Monate	Wasser- gehalt %	Lycopin i.d.Tomaten Verlust trockensubstanz	
			mg-%	%
20	n.Herst.	3,4	77,0	—
	3 (G) [^]	3,4	73,8	4
	7 (G)	3,4	74,0	4
	8 (D) [^]	9,9	19,7	76

Während in den Gläsern im Lauf von 3 Monaten nur 4 % des anfänglich vorhandenen Lycopins zerstört wurden und nach 7 Monaten bei gleichbleibendem Wassergehalt kein weiterer Verlust auftrat, waren bei der in der Blechdose befindlichen Probe, deren Wassergehalt von 3,4 % auf 9,9 % angestiegen war, im Lauf von 8 Monaten 76 % des Lycopins verschwunden.

Es ist natürlich auch in der Praxis möglich, Rohmaterial und Fertigfabrikate so zu verpacken, dass jeglicher Zutritt von Feuchtigkeit ausgeschlossen ist. Aber selbst unter diesen Umständen machen sich die geringen Unterschiede im anfänglichen Wassergehalt recht erheblich bemerkbar, wie aus den in Tab.II des Anhangs zusammengestellten Versuchsergebnissen zu ersehen ist. Fünf Proben Tomatenmehl, deren Lycopingehalt man sofort nach der Herstellung bestimmte, wurden in dicht verschlossenen Gläsern aufbewahrt. Nach Verlauf von 3 und von 7 Monaten ermittelte man wieder den Gehalt an Wasser und an Lycopin.

[^] G steht für Gläser, D für Dose.

Während nun das letztere in denjenigen Produkten, die bei 80° C gesprüht worden waren und 3,4 % Feuchtigkeit aufwiesen, nur um 4 % bzw. 5 % abgenommen hatte, betrug der Verlust bei der bei 65° C getrockneten Probe mit 5,2 % Wassergehalt nach 3 Monaten schon 13 % und nach 7 Monaten sogar 23 %. Mit zunehmender Trocknungstemperatur verringert sich der Verlust an Lycopin, wie aus dem Verhalten der bei 70° C und 75° C gesprühten Muster hervorgeht.

Ein wirklicher vollständiger Schutz gegen diesen "Lycopinschwund" lässt sich wohl nur durch Kühl Lagerung erreichen. Wurden nämlich die zuletzt erwähnten fünf Sorten von Tomatenmehl, ebenfalls dicht verschlossen, im Kühlschrank bei 4° C aufbewahrt, so war auch nach 7 Monaten in keiner von ihnen eine Abnahme des Lycopingehalts festzustellen. Bei den sehr grossen Mengen von Tomatenmehl, die in den Fabriken verarbeitet werden, ist aber eine solche Kühl Lagerung mit viel zu hohen Kosten verbunden, als dass sie praktisch durchgeführt werden könnte.

2. Das Verhalten des Lycopins in Tomatenwalzenmehl.

Das zweite Verfahren zur Herstellung von Tomatenpulver aus Tomatenmark ist die Walzentrocknung. Der vorher im Vakuum eingedickte Tomatenbrei wird auf den Mantel eines mit Sattdampf beheizten rotierenden Zylinders aufgetragen, dort sehr rasch zu einem dünnen Materialfilm getrocknet, abgenommen und zerkleinert. Auch hier ist, ähnlich wie beim Sprühen, die Beimengung von Trägersubstanzen nicht zu umgehen. Deren Art und Menge übte jedoch, wie eine Reihe von Versuchen ergab, keinen Einfluss auf die Haltbarkeit des Lycopins aus (Tab.III des Anhangs). Der Zusatz machte sich, da die Trägersubstanzen ja nicht hygroskopisch sind, nur im mehr oder weniger stark erniedrigten Wassergehalt des Walzenpulvers bemerkbar.

Die Höhe der Trocknungstemperatur wirkt sich bei der Walzentrocknung in gleicher Weise aus, wie bei der Sprühtrocknung. Je geringer also die Temperatur ist, desto besser wird das Lycopin geschont. Eine untere Grenze ist aber zum einen dadurch gesetzt, dass geringe Wärmegrade

die Trocknung infolge der zu geringen Leistungsfähigkeit einer Apparateeinheit wirtschaftlich uninteressant machen. Zum anderen wäre auch die Verweildauer des Trockenguts auf der heissen Walzenfläche dann so lang, dass der Vorteil der geringeren Zersetzung des Lycopins bei der niedrigen Temperatur durch deren allzu lange Einwirkungsdauer verloren ginge.

Den Einfluss der Walzentemperaturen auf das Lycopin während der Lagerung des Pulvers bei 20° C zeigt die Tab.6. Das Ausgangsmaterial war in den beiden Ansätzen das gleiche. Die bei der Probe 2 um 12° C höhere Trocknungstemperatur hatte von vorn herein einen Verlust von 10 % des Lycopins zur Folge. Im übrigen kann man dieselben teils konkurrierenden, teils gleichgerichteten Wirkungen des Zusammenspiels von Walzentemperatur, Wassergehalt und Lycopinzersetzung beobachten, wie sie schon bei den Sprüh-

Tab.6 Einfluss der Walzentemperatur, des Wassergehalts und der Lagerdauer auf die Lycopinzersetzung in Tomatenwalzenmehlen.

Lager- temp. °C	Lager- dauer Monate	Wasser- gehalt %	Lycopin	
			i.d.Tomaten- trockensubstanz mg-%	Verlust %
20	<u>Walzentemperatur t° C</u>			
	n.Herst.	5,3	131,5	-
	4 (G)	6,3	118,3	11
	7 (G)	5,3	124,0	6
	8 (D)	5,7	124,2	6
20	<u>Walzentemperatur (t+12)° C</u>			
	n.Herst.	3,2	117,6	-
	4 (G)	3,2	116,9	-
	7 (G)	3,2	112,4	4
	8 (D)	4,6	113,5	3

produkten aufgetreten waren. Im Endergebnis wird der bei höherer Trocknungstemperatur eintretende Verlust an Lycopin durch dessen geringere Zerstörung - des niedrigeren

Wassergehalts wegen - im Verlauf von wenigen Monaten wieder wettgemacht. Der in einem Fall auffallend hohe Grad der Lycopinzerersetzung, der sich in einem Verlust von 11 % ausdrückt, erklärt sich durch einen undicht gewordenen Verschluss, der den Wassergehalt des Pulvers innerhalb von 4 Monaten von 5,3 % auf 6,3 % ansteigen liess.

Beim Aufbewahren bei 4° C wird die Zersetzung des Lycopins praktisch aufgehoben, wie das ja schon bei den Sprühmehlen der Fall war (Tab.II und Tab.IV des Anhangs).

Beim Vergleich des Gehalts von Tomatenwalzenprodukten an Lycopin mit demjenigen von Sprühpulvern fallen die bei den ersteren wesentlich höheren Werte auf. Auch die bessere Lagerfähigkeit der Walzenprodukte ist deutlich erkennbar. Es war deshalb notwendig, Sprüh- und Walzenprodukte miteinander zu vergleichen, die aus den gleichen Tomatenrohmaterialien hergestellt worden waren. Die Überlegenheit der Walzenpulver ist deutlich zu erkennen (Tab. 7). Es ist das auch ohne weiteres verständlich, wenn man

Tab.7 Vergleich des Lycopingehalts von Sprüh- und Walzenprodukten.

	Lycopin i.d. Tomaten- trockensubstanz		Lycopin- verlust
	n.Herst. mg-%	n. 9½ Monaten mg-%	
Sprühprodukt	93,8	64,3	32
Walzenprodukt	131,5	124,2	6
Sprühprodukt	80,5	66,5	17
Walzenprodukt	117,6	113,5	3

bedenkt, dass beim Sprühverfahren das gegen Sauerstoff empfindliche Lycopin der schädlichen Einwirkung desselben ungleich stärker ausgesetzt wird, als bei der Walzentrocknung. Die gegenüber den winzigen Teilchen eines Sprühpulvers wesentlich geringere Oberfläche der "Schuppen" eines Walzenmehls bedingt eine Verminderung der Reaktionsmöglichkeit mit der umgebenden Luft und damit eine Verzögerung der Zersetzung des Lycopins während der Lagerung.

3. Das Verhalten des Lycopins in Suppenpräparaten.

Die Tomaten-Sprüh- und Walzenmehle sind, wie eingangs schon gesagt wurde, Halbfabrikate, die nur den Zweck haben, das überaus leicht verderbliche Rohmaterial lagerfähig zu machen. Sie dienen zur Herstellung der in bedeutenden Mengen verbrauchten Tomatensuppen. Es handelt sich bei diesen ebenfalls um pulverförmige Substanzen, die aus Tomatenmehl, Fett - vorzugsweise premier jus - Fleisch-extrakt, aufgeschlossenen Getreidemehlen, Salz und Gewürzen in der Mischmaschine homogen zusammengemengt sind. Das Mischen geschieht bei erhöhter Temperatur, um das mit den verschiedenen Zusätzen eingebrachte Wasser wieder zu verdampfen. Die fertige Ware wird in kaschierten Aluminiumfolie-Beuteln mit verschweissten Rändern verpackt. Die Lagerbedingungen sind beim Händler und beim Verbraucher nicht selten mehr oder weniger ungünstig, sowohl was die Temperatur als auch die Feuchtigkeit der umgebenden Luft anlangt, und so ist die Bestimmung des Lycopingehalts hier einigermaßen von Bedeutung. Die Lagerfähigkeit der abgepackten Beutel hängt natürlich weitgehend von der feuchtigkeitsdichten Umhüllung ab, bei welcher die geeignete Kaschierung der stets etwas porösen und knickempfindlichen Aluminiumfolie eine grosse Rolle. (Tab.V des Anhangs) spielt.

Das Ergebnis eines Versuchs, Tomatensuppen aus einfach und zweifach konzentriertem Mark, sowie aus Tomatenbrot unter Zusatz der erwähnten Ingredientien herzustellen, war unbefriedigend. Wie aus Tab.VI des Anhangs ersichtlich ist, war der Lycopinverlust bei der Lagerung dieser Erzeugnisse ganz beträchtlich höher als bei den aus Tomatenpulver hergestellten Suppen.

An einer Reihe von Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass die Erhaltung der Farbe auch in Tomatensuppen bei Lagerung im Kühlschrank gewährleistet ist (Tab.8). Beeinflussung durch die Ingredientien tritt unter diesen Bedingungen offenbar nicht ein. Im Gegensatz dazu ist eine Aufbewahrung in Alufolie-Beuteln bei 20° C recht ungünstig. Innerhalb von 9 Monaten können

Tab.8 Abhängigkeit des Lycopinverlusts in Tomatensuppen von Lagertemperatur und Lagerdauer.

Lager- temp. °C	Lager- dauer Monate	Wasser- gehalt %	Lycopin	
			1.d.Trocken- substanz mg-%	Verlust %
	n.Herst.	5,4	32,7	-
4	4	5,4	33,3	-
	9	5,2	32,7	-
20	4	5,6	26,6	19
	9	7,4	11,4	65

die Erzeugnisse durch den mehr als 50 % betragenden Farbverlust praktisch wertlos werden (Tab.VII des Anhangs).

Ein Vergleich von Tomatenwalzenprodukten mit den daraus hergestellten Suppen zeigt, dass bei Lagerung beider unter gleichen Verhältnissen der Lycopinverlust in den Suppen den der Walzenprodukte bei weitem übersteigt (Tab.IV und Tab.VII des Anhangs).

4. Das Verhalten des Lycopins bei Trocknung unter vermindertem Druck.

Um den schädlichen Einfluss der Wärme bei dem herkömmlichen Mischen und Trocknen, d.h. den dadurch entstehenden Farbverlust, nach Möglichkeit zu verringern, lag es nahe, den Trocknungsvorgang bei geringerer Temperatur im Vakuum vorzunehmen. Die Prüfung von Tomatenmehlen, die aus der gleichen Rohware hergestellt worden waren, sollte die Zweckmäßigkeit dieses Verfahrens klären. Die Vakuumtrocknung trat durch ein verändertes Aussehen des Tomatenpulvers - es nahm ein stumpfes helles Rot an - gegenüber den unter Atmosphärendruck hergestellten Proben in Erscheinung. Die Bestimmung des Lycopins (Tab.9) ergab, dass die letzteren bedeutend mehr davon enthielten als die nach dem neuen Verfahren hergestellten Produkte. Der niedrigere Lycopingehalt der im Vakuum getrockneten Tomatenmehle er-

Tab.9 Vergleich des Verhaltens von Lycopin bei Trocknung unter Vakuum und unter Normaldruck.

Trocknung unter	Wassergehalt %	Lycopin i.d.Trockensubstz. mg-%	Trocknung unter	Wassergehalt %	Lycopin i.d.Trockensubstz. mg-%
Normaldruck	3,8	163,5	Normaldruck	4,6	147,9
Vakuum	4,0	123,3	Vakuum	4,5	110,0

scheint bei der schonenderen Herstellungsweise zunächst widersinnig. Es ist aber zu bedenken, dass das Wasser aus einer Substanz bei Erhitzung im Vakuum sehr rasch entweicht. Dadurch besteht die Möglichkeit, dass die das Lycopin vorher schützend umhüllenden Gewebezellen zerreißen. Der schädlichere Einfluss dieser Trocknungsart ist so erklärbar. An Hand vergleichender mikroskopischer Untersuchungen konnte diese Vermutung bestätigt werden.

5. Das Verhalten des Lycopins in Tomatensuppen bei zusätzlichem Wasserentzug.

Bei der Erhaltung des Farbstoffs während der Lagerung ist also der Wassergehalt der wesentlichste Faktor, so dass es zweckmässig erschien, ihn so weit wie möglich zu verringern. Der ursprüngliche nach der Herstellung des Erzeugnisses herrschende Wassergehalt wurde deshalb durch zweckentsprechende Massnahmen noch nachträglich vermindert¹⁾. Die Ergebnisse der Lycopinbestimmungen erweisen, dass Tomatensuppen - sowohl bei Zimmertemperatur als auch bei 30° C aufbewahrt - hierdurch eine eindeutig bessere Lagerstabilität erlangen. Bei beiden Lagertemperaturen (Tab.10) betrug der Unterschied der zu vergleichenden Proben im Lycopingehalt rund 16 % (Tab.VIII des Anhangs).

1) Nähere Angaben über den technischen Vorgang waren von der Hersteller-Firma nicht zu erfahren.

Tab.10 Einfluss der Lagertemperatur auf den Lycopingehalt in Tomatensuppen mit Normalwassergehalt und nach Wasserentzug.

Lager-temp. °C	Wassergehalt %	Lycopin i.d.Trockensubstz. mg-%	Lager-temp. °C	Wassergehalt %	Lycopin i.d.Trockensubstz. mg-%
20	5,2 (normal)	39,8	30	5,3 (normal)	38,7
	2,2 (vermind.)	47,6		2,7 (vermind.)	46,0

Eine Nachtrocknung dieser Art könnte einen industriell gangbaren Weg zur besseren Erhaltung des Lycopinfarbstoffs darstellen.

6. Die Zersetzung des Lycopins in Abhängigkeit von der Sorptionsisotherme.

Bei der Herstellung und Lagerung von Lebensmitteln spielt der Wasserdampfpartialdruck der Umgebung, der in Prozent relativer Luftfeuchtigkeit ausgedrückt wird, eine bedeutende Rolle. Die Beziehung zwischen dem Wassergehalt einer Substanz und der relativen Luftfeuchtigkeit wird durch die Sorptionsisotherme wiedergegeben.

Die im bisherigen Verlauf der Arbeit erhaltenen Ergebnisse gaben Anlass dazu, die Zusammenhänge zwischen Luftfeuchtigkeit, Wassergehalt von Tomatenwalzenmehl und Fertigerzeugnis (Tomatensuppe) und der Zersetzung des Lycopins zu untersuchen.

Als Feuchtigkeitskammern dienten Weckgläser mit entsprechender Vorrichtung zum Aufstellen von Petrischalen mit der Untersuchungssubstanz. Zur konstanten Festlegung der Mikroklimata wurden gesättigte wässrige Lösungen der in der folgenden Tab.11 zusammengestellten Salze verwendet, die die Einstellung genau definierter relativer Luftfeuchtigkeiten gestatten.

Zur guten Vergleichsmöglichkeit der einzelnen Ansätze untereinander wurden gleiche Substanzeinwaagen von

Tab.11 Einstellung relativer Luftfeuchtigkeiten.

Gesättigte Lösung von	Relative Luftfeuch- tigkeit bei 20° C %
Lithiumchlorid	11
Magnesiumchlorid (6 H ₂ O)	33
Natriumdichromat (2 H ₂ O)	53
Natriumchlorid	75
Kaliumnitrat	94

ungefähr 5 g verwendet. Der Diffusionsweg des Wasserdampfs zwischen der Versuchssubstanz und der Oberfläche der zur Einstellung der Luftfeuchtigkeit dienenden gesättigten Salzlösung betrug ungefähr 2 cm. Die Aufbewahrung der Klimakammern erfolgte bei 20° C im Dunkeln.

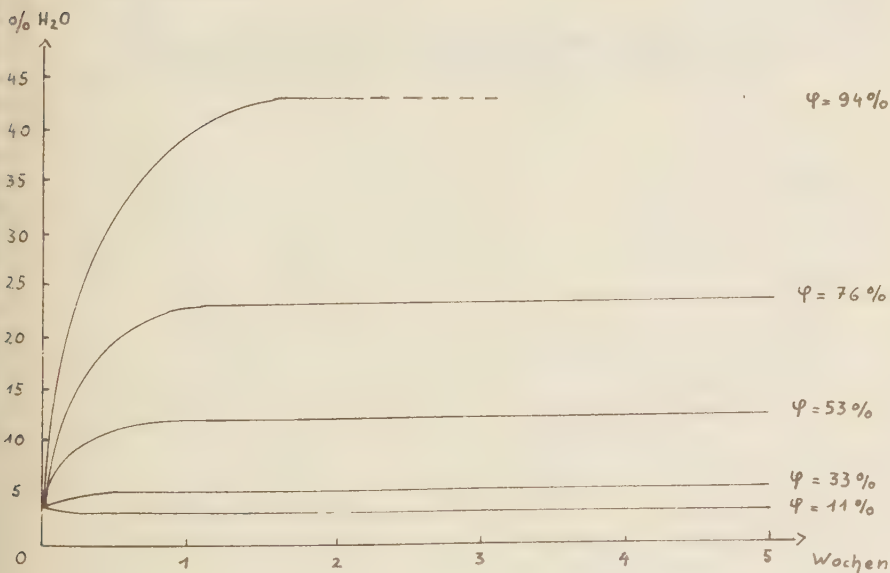


Abb.6 Die Wasseraufnahme von Tomatenwalzenmehl bei Lagerung unter verschiedener relativer Luftfeuchtigkeit (φ).

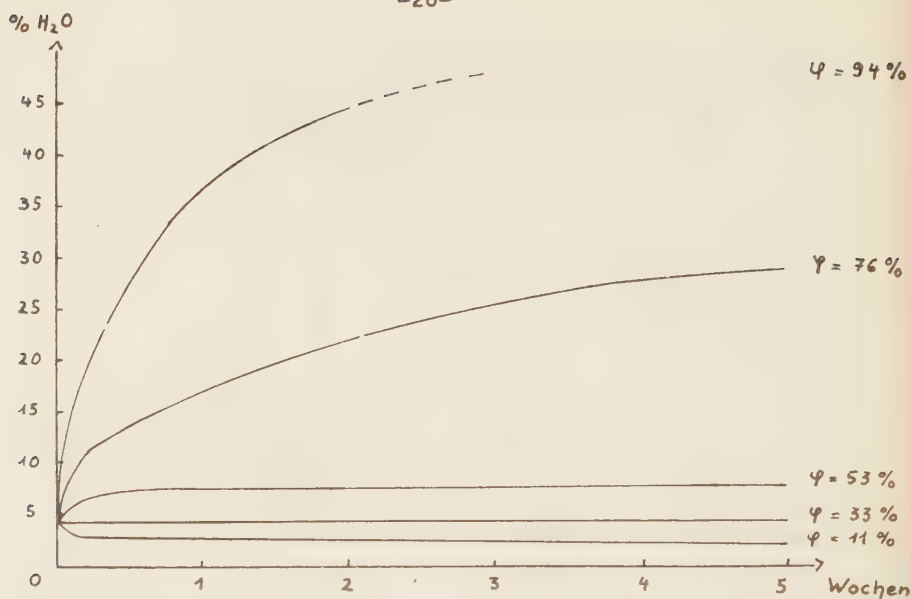


Abb.7 Die Wasseraufnahme von Tomatensuppe bei Lagerung unter verschiedener relativer Luftfeuchtigkeit (φ).

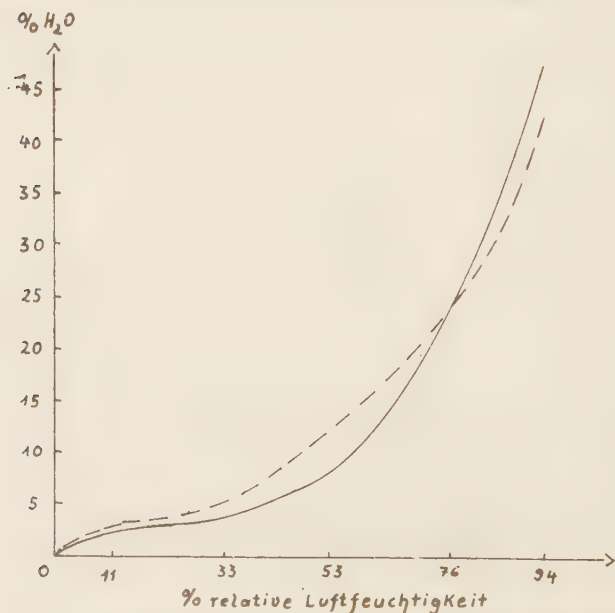


Abb.8 Sorptionsisothermen von Tomatenwalzenmehl (-----) und Tomatensuppe (——).

% Lycopin

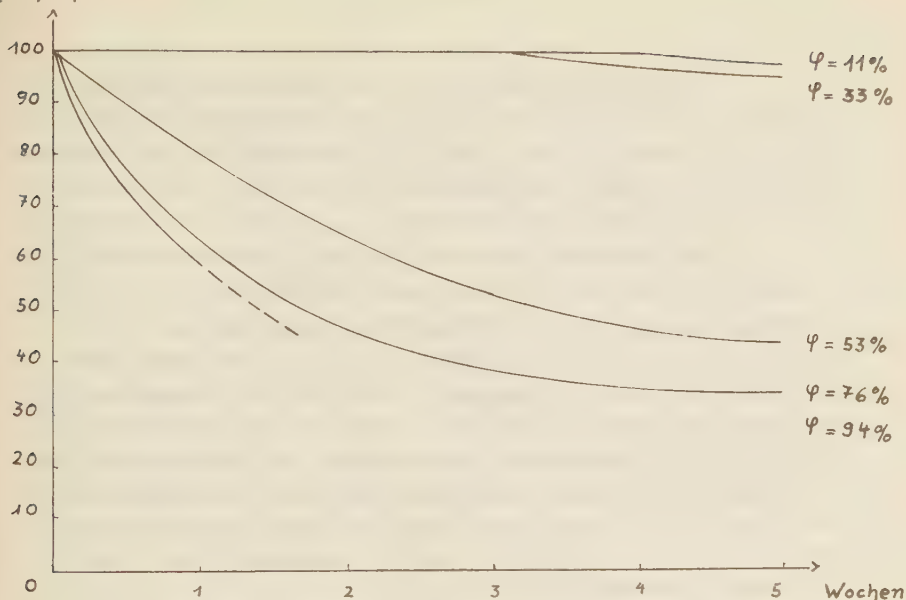


Abb.9 Der Lycopingeht von Tomatenwalzenmehl bei Lagerung unter verschiedener relativer Luftfeuchtigkeit (φ).

% Lycopin

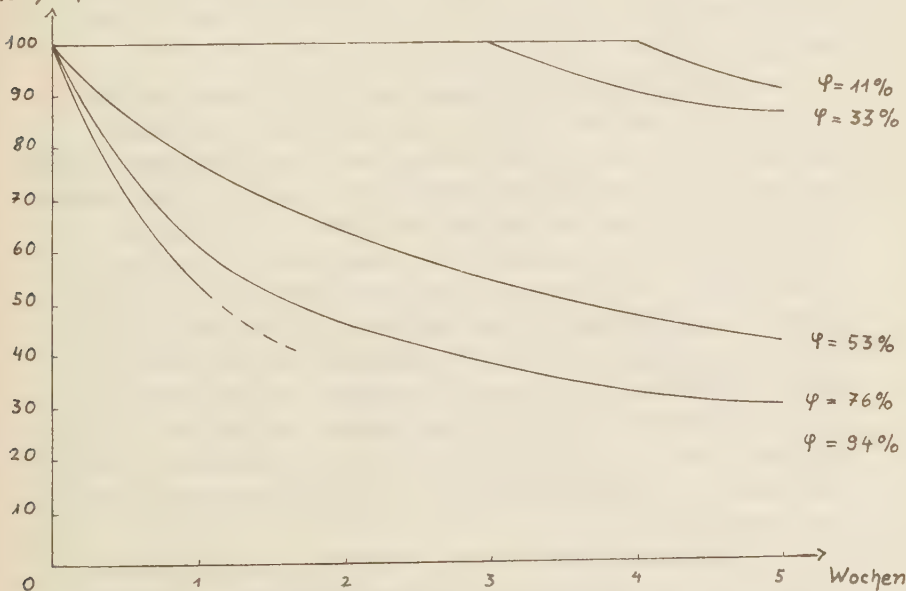


Abb.10 Der Lycopingeht von Tomatensuppe bei Lagerung unter verschiedener relativer Luftfeuchtigkeit (φ).

Die Zu- bzw. Abnahme des Wassergehalts der Substanzen wurde bis zur Erreichung des Gleichgewichts verfolgt. Ausserdem ermittelte man den Lycopingehalt der Proben 5 Wochen lang in regelmässigen Abständen und verglich ihn mit dem Anfangslycopingehalt.

Wie die Abb.6 und Abb.7 zeigen, ist der Wassergehalt der untersuchten Proben eine Funktion der relativen Luftfeuchtigkeit. Seinem mehr oder weniger raschen Ansteigen bei höherer Luftfeuchtigkeit steht bei geringeren Graden derselben eine Konstanz bzw. eine Abnahme gegenüber. Bei Tomatenwalzenmehl ist auf jeden Fall nach spätestens 12 Tagen das Gleichgewicht eingestellt. Bei Tomatensuppe tritt das bei 11 %, 33 % und 53 % relativer Luftfeuchtigkeit sogar schon innerhalb von 2 - 3 Tagen ein, bei 76 % und 94 % relativer Luftfeuchtigkeit beansprucht der Vorgang aber bedeutend längere Zeit. Bei den Ansätzen beider Substanzen entwickelten sich unter 94 % relativer Luftfeuchtigkeit nach etwa 2 Wochen Schimmelpkulturen, deren rasches Wachstum eine weitere Untersuchung dieser Proben unmöglich machte.

Die in Abb.8 dargestellten Sorptionsisothermen für Tomatenwalzenmehl und Tomatensuppe zeigen typischen Verlauf. Nach einem anfänglichen Ansteigen des Wassergehalts der beiden Erzeugnisse mit zunehmender relativer Luftfeuchtigkeit tritt eine Abflachung der Kurven bis zu einem Wendepunkt ein, worauf dann aber eine raschere Zunahme des Wassergehalts der untersuchten Proben erfolgt. Dabei verläuft die Isotherme für Tomatensuppe bis zu einer relativen Luftfeuchtigkeit von 72 % unterhalb der des Tomatenmehls, schneidet die letztere dann aber, um weiterhin auffallend steiler als diese zu verlaufen. Das erklärt sich ohne weiteres aus dem grösseren Trägersubstanzanteil und dem Zusatz von Ingredientien, wie z.B. Fleischextrakt zur Tomatensuppe.

Zwischen dem Lycopingehalt der beiden Untersuchungssubstanzen und der jeweiligen relativen Luftfeuchtigkeit besteht ein unmittelbarer Zusammenhang. Wie aus der Abb.9 und Abb.10 ersichtlich ist, nimmt das Lycopin

bei Lagerung der Proben unter höherem Wassergehalt der umgebenden Luft zunächst stark, dann bedeutend langsamer ab. Die bei niederer relativer Luftfeuchtigkeit gelagerten Proben weisen für Tomatenwalzenmehl bis zum Ende der Untersuchungszeit einen nur wenige Prozente umfassenden Abfall im Lycopingehalt auf, während bei der Tomatensuppe nach 3 bzw. 4 Wochen ein etwas grösserer Verlust eintritt.

Die Auswertung dieser Ergebnisse erweist, dass die bei hoher relativer Luftfeuchtigkeit eintretende starke Zunahme des Wassergehalts der Tomatenerzeugnisse empfindliche und zum Teil untragbare Verluste an Lycopin bewirkt. Bei Erhaltung oder langsamer Verminderung des ursprünglichen Wassergehalts der Proben wird die Zerstörung des Lycopins dagegen entschieden verringert.

Literaturverzeichnis.

- 1) Millardet, Bull.Soc.Sci.Nancy, 1, 21 (1875); ref.in Carotinoide, P.Karrer und E.Jucker, Verlag Birkhäuser, Basel (1948).
- 2) C.A.Schunck, Proc.Roy.Soc., 72, 165 (1903);
R.Kuhn und Ch.Grundmann, Ber., 65, 1880 (1932);
R.Kuhn und H.Brockmann, Zeitschr.physiol.Chem., 206, 41 (1932);
H.v.Euler, P.Karrer, E.v.Krauss und O.Walker, Helv.chim. Acta, 14, 154 (1931);
E.S.Miller, J.Amer.Chem.Soc., 57, 347 (1935);
J.C.Sadana und B.Ahmad, J.Sci.Ind.Research, 11, 172 (1948); ref.in Chem.Abstr., 44, 711h (1950).
- 3) A.A.Piringer und P.H.Heinze, Plant Physiol., 29, 467 (1954); ref.in Food Sci.Abstr., 27, 601 (1955).
- 4) A.Kramer und H.R.Smith, Food Research, 11, 14 (1946);
A.Kramer, Food Technol., 6, 117 (1952).
- 5) J.P.McCollum, Amer.Soc.hort.Sci.Proc., 61, 431 (1953);
ref.in Food Sci.Abstr., 26, 309 (1954).
- 6) J.J.Monselise und Z.Berk, Bull.Res.Council Israel, 4, 188 (1954).
- 7) F.P.Zscheile und J.W.Porter, Anal.Chem., 19, 47 (1947).
- 8) R.Kuhn und H.Brockmann, siehe unter 2).
- 9) L.Zeemmeister, A.L.Le Rosen, W.A.Schroeder, A.Polgar und L.Pauling, J.Amer.Chem.Soc., 65, 1940 (1943).
- 10) W.B.Davis, Analyt.Chem., 21, 1500 (1949).
- 11) L.M.Petrzhikovskaya, russ.Veröff.; ref.in Chem.Abstr., 49, 14224g (1955).
- 12) W.B.Robinson, J.R.Ransford und D.B.Hand, Food Technol., 5, 314 (1951).
- 13) R.B.Davis und W.A.Gould, Food Technol., 9, 540 (1955).
- 14) M.E.Friedman, G.L.Marsh und G.Mackinney, Food Technol., 5, 395 (1952).
- 15) A.Kramer und A.A.El-Kattan, Food Technol., 7, 400 (1953);
A.Kramer und W.L.Ogle, Food.Technol., 9, 177 (1955).
- 16) U.Bertozzi, Ind.Conserve, 32, 36 (1957); ref.in Bull. anal., 2, 42 (1957).
- 17) E.R.Cole und N.S.Kapur, J.Sci.Food Agric., 8, 360 (1957).
- 18) M.D.Nutting, J.G.Harris, I.C.Fenstl und H.S.Olcott, Food Technol., 9, 466 (1955).
- 19) F.F.Wong, W.C.Dietrich, J.G.Harris und F.E.Lindquist, Food Technol., 10, 96 (1956).
- 20) R.J.McColloch, R.C.Rice und J.C.Underwood, Food Technol., 10, 568 (1956).

Tabellenanhang.

Tab. I Lycopin-Bestimmungen in unter verschiedenen Trocknungstemperaturen hergestellten Tomatensprühprodukten. Lagerung bei 20° C in Dosen mit Eindrückdeckeln.

Lagerdauer Monate	Wassergehalt %	Lycopin i. d. Tomatentrockensubstz. mg-%	Verlust %
<u>Trocknungstemp. 82° C</u>			
n. Herst.	4,3	94,0 93,5	-
3	4,8	77,3 79,0	17
10	5,9	64,5 64,1	32
16	7,2	42,0 42,1	55
<u>Trocknungstemp. 86° C</u>			
n. Herst.	4,1	101,3 98,1	-
3	4,3	81,1 79,5	19
10	5,0	76,0 74,4	25
16	6,0	65,3 64,3	35
<u>Trocknungstemp. 90° C</u>			
n. Herst.	3,1	81,2 79,7	-
3	3,5	71,7 69,4	12
10	4,5	66,0 66,9	17
16	5,6	61,5 61,3	24

Tab.II Lycopin-Bestimmungen in unter verschiedenen Trocknungstemperaturen hergestellten Tomatensprühprodukten. Lagerung bei 4° C und 20° C in dicht verschlossenen Gläsern und in Dosen mit Eindrückdeckeln (D).

Lager- dauer Monate	Wasser- gehalt %	Lycopin	
		i.d.Tomaten- trockensubstz. mg-%	Verlust %
<u>Trocknungstemp. 65° C</u>			
n.Herst.	5,2	65,3 65,5	-
<u>Lagertemp. 4° C</u>			
3	5,2	64,6 65,2	-
7	5,2	66,0 65,5	-
<u>Lagertemp. 20° C</u>			
3	5,2	55,9 57,7	13
7	5,2	50,1 50,1	23
8 (D)	5,5	45,4 45,6	30
<u>Trocknungstemp. 70° C</u>			
n.Herst.	4,7	69,2 67,2	-
<u>Lagertemp. 4° C</u>			
3	4,7	69,2 68,1	-
7	4,7	67,8 68,0	-
<u>Lagertemp. 20° C</u>			
3	4,7	65,8 66,3	3
7	4,7	59,7 61,2	7
8 (D)	5,1	54,2 54,6	17

III

<u>Trocknungstemp. 75° C</u>			
n.Herst.	3,6	62,0 62,0	-
		<u>Lagertemp. 4° C</u>	
3	3,6	61,8 62,1	-
7	3,6	61,5 61,9	-
		<u>Lagertemp. 20° C</u>	
3	3,6	59,0 59,4	5
7	3,6	56,8 57,1	8
8 (D)	4,6	56,3 57,0	8
<u>Trocknungstemp. 80° C</u>			
n.Herst.	3,4	67,8 67,2	-
		<u>Lagertemp. 4° C</u>	
3	3,4	69,5 67,6	-
7	3,4	68,3 67,6	-
		<u>Lagertemp. 20° C</u>	
3	3,4	63,5 64,5	5
7	3,4	64,8 64,7	5
8 (D)	4,0	65,1 64,8	5
<u>Tomatenmehl S (80° C)</u>			
n.Herst.	3,4	77,1 76,8	-
		<u>Lagertemp. 4° C</u>	
3	3,4	76,6 76,9	-
7	3,4	77,4 76,7	-

IV

III

Lagerdauer bei 20°C			
Lagerdauer Monate	Wasser- gehalt %	Lycopin i.d. Tomaten- trockensubstanz mg-%	Verlust %
3	3,4	73,2 74,3	4
7	3,4	74,2 73,7	4
8 (B)	9,9	19,6 19,7	76

Tab. III Lycopin-Bestimmungen in Tomatenwalzenprodukten mit unterschiedlichen Anteilen an Trägersubstanzen. Lagerung bei 20° C in Dosen mit Eindrückdeckeln.

Lager- dauer Monate	Wasser- gehalt %	Lycopin i.d. Tomaten- trockensubstz. mg-%	Verlust %
<u>a % Trägersubstanz A</u>			
n.Herst.	3,7	109,3 110,9	-
3	4,0	101,3 99,0	8
10	4,7	101,1 99,9	8
16	6,0	98,6 98,0	11
<u>2a % Trägersubstanz A</u>			
n.Herst.	2,2	114,5 116,4	-
3	2,6	110,6 114,3	3
10	3,5	110,6 110,3	4
16	4,9	107,3 108,5	7
<u>3a % Trägersubstanz A</u>			
n.Herst.	2,2	109,7 107,3	-

(B) steht für Blechdose mit ungefalztem Deckel.

V

3	2,5	102,9 103,4	5
10	3,3	101,9 101,4	6
16	4,8	100,4 99,8	8
<u>a % Trägersubstanz B</u>			
n.Herst.	3,9	103,4 103,0	-
3	4,3	90,3 94,5	11
10	4,8	91,4 90,2	12
16	5,6	90,0 89,4	14
<u>2a % Trägersubstanz B</u>			
n.Herst.	5,8	91,9 93,6	-
3	6,1	79,1 82,3	13
10	6,3	58,6 60,0	26
16	7,2	43,0 43,4	47
<u>3a % Trägersubstanz B</u>			
n.Herst.	3,0	114,4 112,5	-
3	3,7	115,7 115,2	-
10	4,5	108,6 108,9	4
16	5,6	100,6 100,5	11
<u>3a % Trägersubstanz A (2,3% Wasser)</u>			
n.Herst.	2,3	103,1 103,7	-
3	2,8	93,0 93,4	10
10	3,8	88,6 88,9	14
16	5,2	88,7 89,4	14

VI

<u>3a % Trägersubstanz A (2,9% Wasser)</u>			
n.Herst.	2,9	105,1 105,7	-
3	3,3	102,4 101,0	4
10	4,0	96,1 92,5	10
16	4,8	93,9 91,8	12
<u>3a % Trägersubstanz A (4,2% Wasser)</u>			
n.Herst.	4,2	118,2 122,3	-
3	4,7	104,3 105,7	13
10	5,3	95,0 93,7	22
16	6,2	82,0 81,8	32

Tab. IV Lycopin-Bestimmungen in unter verschiedenen Trocknungstemperaturen hergestellten Tomatenwalzenprodukten. Lagerung bei 4° C und 20° C in dicht verschlossenen Gläsern und in Dosen mit Eindrückdeckeln (D).

Lagerdauer Monate	Wasser- gehalt %	Lycopin i.d.Tomaten- trockensubstz. Verlust	
		mg-%	%
n.Herst.	<u>Walzentemp. t° C</u>		-
	5,3	131,4 131,6	
4	<u>Lagertemp. 4° C</u>		-
	5,3	130,4 131,1	
7	<u>Lagertemp. 20° C</u>		-
	5,3	130,0 131,9	
4	<u>Lagertemp. 20° C</u>		11
	6,3	118,3 ^a 118,3	

^a Bei dieser Probe war der Verschluss undicht.

VII

7	5,3	124,0 123,0	6
8 (D)	5,7	123,8 124,5	6
<u>Walzentemp. (t+6)° C</u>			
n.Herst.	3,9	130,9 130,9	-
<u>Lagertemp. 4° C</u>			
4	3,9	129,3 130,0	-
7	3,9	128,7 131,2	-
<u>Lagertemp. 20° C</u>			
4	3,9	128,6 130,4	-
7	3,9	129,0 129,7	-
8 (D)	4,5	129,8 128,0	2
<u>Walzentemp. (t+12)° C</u>			
n.Herst.	3,2	118,0 117,1	-
<u>Lagertemp. 4° C</u>			
4	3,2	119,1 117,0	-
7	3,2	114,3 115,2	2
<u>Lagertemp. 20° C</u>			
4	3,2	115,6 118,2	-
7	3,2	112,3 112,5	4
8 (D)	4,6	113,2 113,8	3

VIII

Tab.V Lycopin-Bestimmungen in Tomatensuppen. Lagerung bei 20° C in Alufolie-Beuteln.

Lagerdauer Monate	Wassergehalt %	i.d.Substz. mg-%	Lycopin i.d.Trocken- substanz mg-%	Verlust %
1	4,1	31,0 30,7	32,3 32,0	-
2	4,3	29,0 29,3	30,3 30,7	5
3	4,2	25,7 25,8	26,9 27,0	16
4	4,8	21,9 22,4	23,0 23,6	28
5	4,8	21,9 21,5	23,0 22,6	29
6	4,9	18,7 18,5	19,7 19,5	39

Tab.VI Lycopin-Bestimmungen in aus verschiedenen Ausgangsmaterialien hergestellten Tomatensuppen. Lagerung bei 20° C in kaschierten Alufolie-Beuteln.

Lagerdauer Monate	Wassergehalt %	i.d.Substz. mg-%	Lycopin i.d.Trocken- substanz mg-%	Verlust %
<u>Tomatensuppe A</u>				
(aus einfach konzent. Mark)				
n.Herst.	40,9	30,3 30,6	51,2 51,7	-
4	38,3	11,5 11,5	18,7 18,7	64
<u>Tomatensuppe B</u>				
(aus zweifach konzent. Mark)				
n.Herst.	31,2	35,8 35,5	52,1 51,6	-
4	27,5	21,3 22,9	29,4 31,6	40

IX

<u>Tomatensuppe C</u> (aus Tomatenbrot)				
n.Herst.	15,4	15,3 15,5	18,2 18,4	-
4	4,7	7,3 6,7	7,7 7,0	60
<u>Tomatensuppe D</u> (aus Tomatenpulver)				
n.Herst.	5,1	41,8 42,4	44,0 44,6	-
4	4,4	30,7 31,2	32,1 32,7	27
<u>Tomatensuppe E</u> (aus Tomatenpulver)				
n.Herst.	4,8	40,6 42,9	42,7 45,0	-
4	4,5	29,9 33,7	31,3 35,3	24
<u>Tomatensuppe F</u> (aus Tomatenpulver)				
n.Herst.	4,8	44,4 43,2	46,6 45,3	-
4	4,3	41,4 37,0	43,2 38,7	11
<u>Tomatensuppe G</u> (aus Tomatenpulver)				
n.Herst.	5,7	47,9 47,9	50,7 50,7	-
4	4,4	42,8 41,4	44,8 43,3	13

Tab. VII Lycopin-Bestimmungen in Tomatensuppen, die aus bei verschiedenen Temperaturen getrockneten Tomatenwalzenmehlen hergestellt wurden. Lagerung bei 4° C und 20° C in kaschierten Alufolie-Beuteln.

Lager- dauer Monate	Wasser- gehalt %	1.d.Substz. mg-%	Lycopin 1.d.Trocken- substanz mg-%	Verlust %
n.Herst.	Walzentemp. t° C			
	5,4	30,0	31,7	-
		32,0	33,8	
	Lagertemp. 4° C			
	4	31,5	33,3	-
		31,4	33,3	
	9	30,6	32,3	-
		31,4	33,1	
	Lagertemp. 20° C			
	4	5,6	25,4	26,8
24,9			26,3	
9	7,6	10,8	11,6	65
		10,3	11,2	
n.Herst.	Walzentemp. (t+6)° C			
	5,0	29,4	30,9	-
		29,2	30,7	
	Lagertemp. 4° C			
	4	30,7	32,3	-
		29,8	31,4	
	9	29,6	31,2	-
		30,1	31,8	
	Lagertemp. 20° C			
	4	6,0	17,0	17,8
17,7			18,6	
9	6,8	14,6	15,6	49
		14,8	15,9	
n.Herst.	Walzentemp. (t+12)° C			
	4,5	30,4	31,9	-
		29,9	31,3	
	Lagertemp. 4° C			
	4	30,6	32,0	-
		31,1	32,5	
	9	30,8	32,4	-
		30,2	31,8	

XI

Lagertemp. 20° C				
4	6,5	13,9 13,8	14,5 14,4	55
9	7,5	9,3 10,2	10,0 11,0	67
Tomatensuppe				
n.Herst.	5,3	19,5 19,0	20,6 20,1	-
Lagertemp. 4° C				
4	5,3	18,4 19,1	19,4 20,2	-
9	5,1	19,0 19,8	20,0 20,9	-
Lagertemp. 20° C				
4	6,8	9,2 8,4	9,7 8,9	75
9	8,0	3,0 2,5	3,3 2,7	85

Tab.VIII Lycopin-Bestimmungen in Tomatensuppen mit ursprünglichem Wassergehalt und nach Wasserentzug. Lagerung bei 20° C und 30° C in Alufolie-Beuteln.

Lager- temp. °C	Wasser- gehalt %	Lycopin	
		i.d.Substz. mg-%	i.d.Trocken- substanz mg-%
<u>Hergestellt aus Tomatenmehl A (Wassergehalt: 3,8% , mg-% Lycopin i.d.Tomatentrockensubstanz : 163,5)</u>			
20	5,2 (ursprgl.)	38,1 37,4	40,2 39,4
20	2,2 (vermind.)	46,8 46,1	47,9 47,2
30	5,3 (ursprgl.)	36,6 36,8	38,6 38,8
30	2,7 (vermind.)	44,8 44,8	46,0 46,0

Hergestellt aus Tomatenmehl B (Wassergehalt : 4,0%,
mg-% Lycopin i.d.Tomatentrockensubstanz : 123,2)

20	3,8 (ursprgl.)	30,3 30,5	31,5 31,7
20	2,8 (vermind.)	35,0 34,7	36,0 35,7
30	3,8 (ursprgl.)	26,9 27,6	28,0 28,7
30	2,5 (vermind.)	31,2 30,3	32,0 31,1

Lebenslauf.

Ich, Irmhilt Wagenführ, wurde am 6. Juni 1928 als Tochter des Diplom- und Lebensmittelchemikers Dr. Bruno Wagenführ und seiner Ehefrau Erna, geb. Mitsow in Königsberg/Pr. geboren. Dort besuchte ich die Grundschule und anschliessend die Bismarck-Oberschule bis 1944. Nach der Flucht aus Ostpreussen besuchte ich die Cäcilien-Oberschule in Oldenburg/Oldbg. vom September 1945 bis Juli 1947 und dann die Städtische Oberschule in Leer/Ostfriesland von August 1947 bis März 1948, wo ich auch die Reifeprüfung ablegte. Von April 1948 bis Februar 1949 war ich als chemische Praktikantin im Landwirtschaftlichen Untersuchungsamt tätig. Nach Ableistung des studentischen Einsatzdienstes immatrikulierte ich mich im November 1949 an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität in Bonn für das Hauptfach Chemie. 1952 legte ich dort das Diplomchemiker-Vorexamen ab. 1953 an der Ludwig-Maximilians-Universität in München eingeschrieben, bestand ich die Vorprüfung für Lebensmittelchemiker, der 1955 das Staatsexamen für Lebensmittelchemiker folgte. Von September 1955 bis Mai 1958 führte ich an der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München meine Doktorarbeit durch.

